



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 649 841 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **94810597.8**

⑤① Int. Cl.⁸ : **C07D 251/24, C08K 5/3492**

㉔ Anmeldetag : **13.10.94**

③① Priorität : **22.10.93 CH 3199/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.04.95 Patentblatt 95/17

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Reinehr, Dieter, Dr.**
Wolfsheule 10
D-79400 Kandern (DE)
Erfinder : **Bacher, Jean-Pierre**
Rue des Vergers 9
F-68220 Buschwiller (FR)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hydroxyphenylsubstituierten 1,3,5-Triazinen.

⑤⑦ Beschrieben wird ein einfaches Herstellungsverfahren von hydroxyphenylsubstituierten 1,3,5-Triazinen der Formel (1) durch Umsetzung von 1 Mol einer Salicylverbindung der Formel (2) mit 2 Mol der Benzamidinverbindung der Formel (3). Die erfindungsgemäss hergestellten Triazine eignen sich als wertvolle UV-Absorber für organische Materialien, insbesondere Polyesterfasermaterialien.

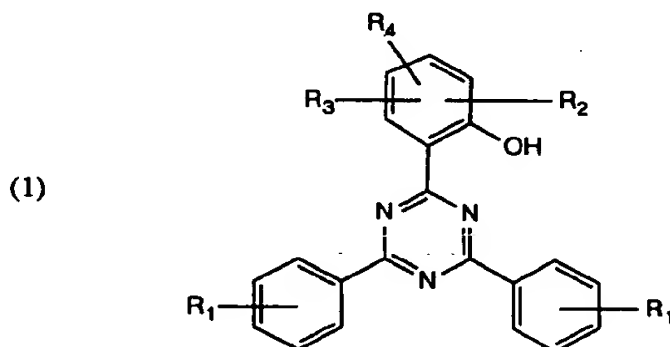
EP 0 649 841 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein einfaches, einstufiges Verfahren zur Herstellung von 2-hydroxyphenylsubstituierten 1,3,5-Triazininen ausgehend von Benzamidinen und o-Hydroxycarbonylsäurederivaten sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Verbindungen als UV-Absorber.

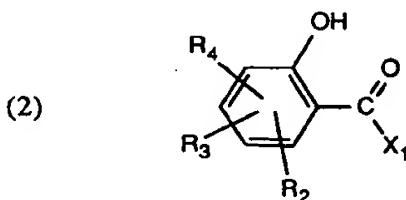
Die Umsetzung von Amidinen entweder mit Chlorameisensäureethylester oder mit Phosgen zu 2-Hydroxyphenyl-s-triazinen ist bekannt, z.B. durch A. Pinner, Chem. Ber. 23, 2934 (1890). Daraus können dann die 2-hydroxyphenylsubstituierten Triazine in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. Allerdings werden mit diesem Verfahren nur mittelmäßige Ausbeuten erzielt.

Es wurde nun gefunden, 2-hydroxyphenylsubstituierte 1,3,5-Triazine in einem einstufigen Verfahren und in guten Ausbeuten mit einfachen Ausgangsverbindungen herzustellen.

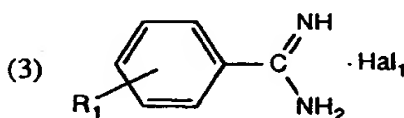
Das Verfahren zur Herstellung einer 2-hydroxyphenylsubstituierten Triazinverbindung der Formel



ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Salicylverbindung der Formel



mit einer Benzamidinverbindung der Formel



zum Triazin der Formel (1) in einem einstufigen

Verfahren umgesetzt, wobei

X₁ Halogen oder -OR₅,

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy, R₅ C₁-C₃-Alkyl und

Hal₁ Halogen bedeuten.

C₁-C₁₈-Alkyl und C₁-C₁₈-Alkoxy sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkoxyreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

Halogen bedeuten Chlor, Brom oder Jod. Chlor ist bevorzugt.

Bei den Ausgangsverbindungen der Formel (2) handelt es sich um gegebenenfalls substituierte Salicylsäureester oder Salicylsäurehalogenide, wie z.B. Salicylsäuremethyl-, Salicylsäureethyl- oder Salicylsäurepropyl-

pylester, Salicylsäurechlorid oder -bromid, die im Phenylrest, entsprechend der Bedeutung von R_2 , R_3 und R_4 durch weitere Halogen-, Alkoxy- oder Hydroxyreste substituiert sein können.

Vorzugsweise kommen als Ausgangsverbindungen der Formel (2) Salicylsäuremethylester ($X_1 = -OCH_3$) oder Salicylsäurechlorid ($X_1 = Cl$) in Betracht.

5 Bei dem erfindungsgemässen Verfahren können die Ausgangsverbindungen der Formeln (2) und (3) in verschiedenen molaren Verhältnissen eingesetzt werden.

Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis der Verbindung der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) 1:10 bis 10:1.

10 Verwendet man als Ausgangsverbindung der Formel (2) ein Salicylsäureester ($X_1 = -OCH_3$), beträgt das molare Verhältnis der Verbindung der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

Verwendet man als Ausgangsverbindung der Formel (2) ein Salicylsäurehalogenid, beträgt das molare Verhältnis der Verbindung der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) 1:5 bis 1:1,5, vorzugsweise 1:3 bis 1:2.

15 Als Benzamidinverbindungen der Formel (3) kommen das Benzamidinhydrobromid und vorzugsweise das -chlorid in Betracht. Diese Verbindungen werden normalerweise als Festprodukte mit einem Gehalt an Aktivsubstanz von ca. 90-95% eingesetzt.

20 Verwendet man als Ausgangsverbindung der Formel (2) ein Salicylsäurehalogenid, wird in der Regel zur Neutralisation der bei der Reaktion entstehenden Säure mindestens die berechnete Menge einer Base zugegeben. Als Basen können sowohl organische als auch anorganische Verbindungen verwendet werden, wie z.B. Alkalihydroxid, insbesondere Natronlauge, Kalilauge; wässrige Ammoniaklösung; Ammoniakgas; Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat; Natriumacetat; tert. Amine wie Pyridin oder Trialkylamine, insbesondere Triethylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylanilin; Alkalialkylate, insbesondere Natrium- und Kaliummethylat oder Kaliumtert.butylat.

25 Das erfindungsgemässe Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, dass man die Salicyl- und die Benzamidinverbindung in einem inerten Lösungsmittel vorlegt.

Als inerte Lösungsmittel kommen dabei aliphatische Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen, wie z.B. Cyclohexan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Dimethylacetamid oder Mischungen dieser Lösungsmittel in Betracht.

30 Verwendet man als Ausgangsverbindung der Formel (2) ein Salicylsäurehalogenid ($X_1 = Hal$), kann dem Reaktionsgemisch noch ein weiteres, in der Regel polares Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril oder Dioxan zugegeben werden.

35 Die Reaktionszeiten für das erfindungsgemässe Verfahren betragen im allgemeinen 2 bis 30 Stunden. Je nachdem, ob man als Ausgangsverbindung der Formel (2) ein Salicylsäurehalogenid ($X_1 = Hal$) oder ein Salicylsäureester ($X_1 = -OR_5$) einsetzt, können die Reaktionszeiten variieren. Verwendet man einen Salicylsäureester, beträgt die Reaktionszeit 4 bis 30 Stunden, vorzugsweise 18 bis 22 Stunden. Verwendet man ein Salicylsäurehalogenid, sind die Reaktionszeiten etwas kürzer. Sie betragen 2 bis 20, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden.

40 Die Reaktionen verlaufen in der Regel leicht exotherm ab. Allerdings sollte eine Reaktionstemperatur von 95°C nicht überschritten werden, da bei höheren Temperaturen Nebenprodukte entstehen können, wie beispielsweise Nitrilverbindungen aus den Benzamidinen. In der Praxis wird die Reaktion in einem Temperaturbereich von 60 bis 95°C, vorzugsweise 80 bis 95°C durchgeführt.

Die hydroxyphenylsubstituierten 1,3,5-Triazine fallen in der Regel als reine kristalline Verbindungen an, so dass sich eine aufwendige Umkristallisation erübrigt. Nach beendeter Reaktion wird das entstandene Produkt mit Methanol und/oder Wasser gewaschen und anschliessend auf übliche Weise getrocknet.

45 Mit dem vorliegenden Verfahren lassen sich hydroxyphenylsubstituierte 1,3,5-Triazine auf einfache Weise und in guten Ausbeuten herstellen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Triazine eignen sich als wertvolle UV-Absorber für organische Materialien, insbesondere für Polyesterfasermaterialien.

50 Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

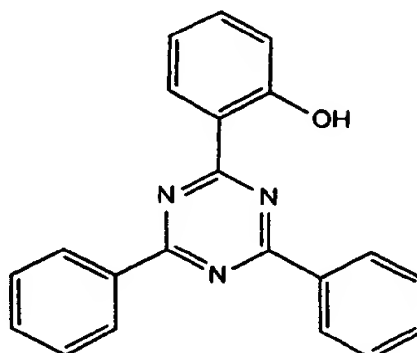
Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

55 69 g (0,4 Mol) Benzamidinhydrochlorid (91%ige Ware) werden in ca. 170 ml (200g) Salicylsäuremethylester vorgelegt. Zu der Mischung werden 72 g (0,4 Mol) einer 30%igen Natriummethylatlösung und 170 ml Cyclohexan hinzugegeben. Dann wird unter Rühren auf 90°C erwärmt, wobei innerhalb von 45 Minuten ca. 130 ml einer Methanol-Cyclohexan-Mischung abdestilliert. Die Destillation wird unterbrochen und während 22 Stun-

den bei 90 bis 95°C gerührt, auf 5°C abgekühlt und abfiltriert. Das Nutschgut wird mit 150 ml Methanol und dann mit 2 Liter Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 120°C im Trockenschrank erhält man eine hellgelbe Verbindung der Formel

(101)



Ausbeute: 47,5 g (73% d.Th.)

Fp.: 247-248°C

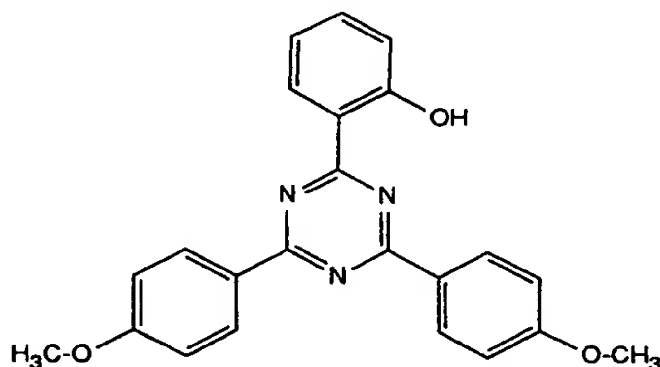
Beispiel 2:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass man 400 g Salicylsäuremethylester (anstelle von 200 g) verwendet. Nach der Aufarbeitung erhält man 46 g der Verbindung der Formel (101), entsprechend einer Ausbeute von 70,7% d.Th.

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass man 42 g (0,226 Mol) 4-Methoxybenzamidinhydrochlorid, 40 g (0,22 Mol) 30%ige Natriummethylatlösung und 33 g (0,22 Mol) Salicylsäuremethylester in 100 ml Dimethylacetamid/120 ml Cyclohexan als Lösungsmittelgemisch verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 90 bis 95°C erhält man nach der anschliessenden Aufarbeitung ein hellgelbes Produkt der Formel

(102)



Ausbeute: 30,6 g (72,2% d.Th.)

Fp.: 205-206°C

Beispiel 4:

67,4 g (0,4 Mol) Benzamidinhydrochlorid (93%ige Ware) werden zusammen mit 200 ml Acetonitril und 61 g (0,6 Mol) Triethylamin bei Raumtemperatur während einer Stunde gerührt. Dann wird auf 0°C abgekühlt und innerhalb von 20 Minuten 31,3 g (0,2 Mol) Salicylsäurechlorid bei 0 bis 5°C zugetropft, wobei sich die Suspension intensiv gelb färbt. Es wird 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann während 22 Stunden auf

75-80°C erwärmt, auf 60°C abgekühlt und mit 300 ml Methanol versetzt. Nach dem Abkühlen auf 5°C wird abgenutscht, mit 200 ml Methanol gewaschen und bei 110°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 49,7 g der Verbindung der Formel (101), entsprechend einer Ausbeute von 76,4 % d.Th. Fp.: 248-249°C.

5 Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 4 beschrieben mit dem Unterschied, dass man 200 ml Dioxan anstelle von 200 ml Acetonitril verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 6,5 Stunden bei 95°C (anstelle von 22 Stunden bei 75 bis 80°C) erhält man 49 g (75,3 % d.Th.) der Verbindung der Formel (101).

10

Beispiele 6 bis 13:

Entsprechend Beispiel 4 werden substituierte Salicylsäurechloride mit Benzamidinhydrochlorid bzw. mit 4-Methoxybenzamidinhydrochlorid in vergleichbaren Ausbeuten zu den entsprechenden Triazinen der unten angegebenen Strukturformel umgesetzt (Tabelle 1).

15

Tabelle 1:

20

25

30

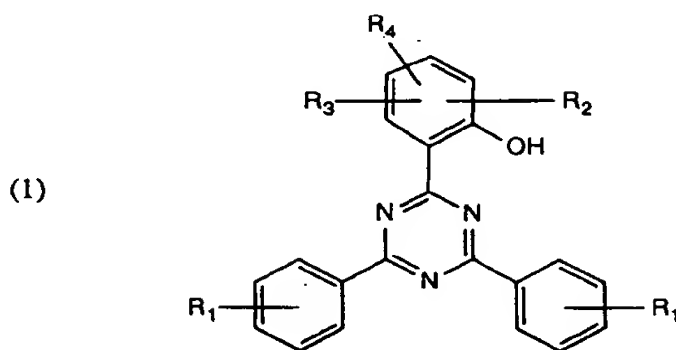
35

Beispiel	Verbindung der Formel	R	R ₁	R ₂	R ₃	Fp [°C]
6	(103)	H	H	OH	H	270-271
7	(104)	H	H	OCH ₃	H	203
8	(105)	H	H	CH ₃	H	237-238
9	(106)	H	CH ₃	H	H	207-208
10	(107)	H	H	H	Cl	222-223
11	(108)	OCH ₃	CH ₃	H	H	183-184
12	(109)	OCH ₃	H	CH ₃	H	198-199
13	(110)	OCH ₃	H	H	Cl	242-243

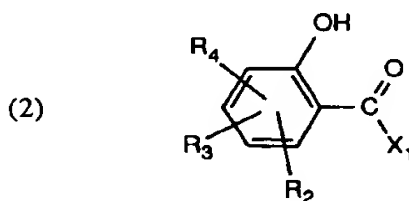
55

Patentansprüche

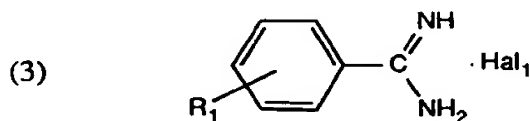
1. Verfahren zur Herstellung einer 2-hydroxyphenylsubstituierten Triazinverbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Salicylverbindung der Formel



mit einer Benzamidinverbindung der Formel



zur Verbindung der Formel (1) in einem einstufigen Verfahren umsetzt, wobei

X₁ Halogen oder -OR₆,

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy,

R₆ C₁-C₃-Alkyl und

Hal₁ Halogen bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X₁ Chlorid oder Methoxy bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Verbindungen der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) 1:10 bis 10:1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Verbindung der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) 2:1 bis 1:2 beträgt, wenn X₁ -OR₆ bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Verbindung der Formel (2) zur Verbindung der Formel (3) 1:3 bis 1:2 beträgt, wenn X₁ Halogen bedeutet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Anwesenheit

eines inerten Lösungsmittels durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Cyclohexan, Toluol, Dimethylacetamid oder Mischungen dieser Lösungsmittel verwendet werden.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliches Lösungsmittel Acetonitril oder Dioxan verwendet wird, wenn X_1 in Formel (2) Halogen bedeutet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit 2 bis 30
10 Stunden beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit 4 bis 30 Stunden beträgt, wenn X_1 in Formel (2) $-OR_5$ bedeutet.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit 2 bis 20 Stunden beträgt,
15 wenn X_1 in Formel (2) Halogen bedeutet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 80 bis 95°C beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Anwesen-
20 heit einer Base durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Alkalialkylat, Trialkylamin oder Al-
kalihydroxid verwendet wird.
- 25 15. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Triazine als UV-Absorber für organische Materialien.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0597

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	E. M. SMOLIN AND L. RAPOPORT 's-Triazines and derivatives' 1967, INTERSCIENCE PUBLISHERS INC., NEW YORK * Seite 158, die dritte Zeile von unten- Seite 159, oben; Verbindung XX * -----	1	C07D251/24 C08K5/3492
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07D C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 1994	Prüfer VAN BIJLEN, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenoffenbarung		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (01/91) (P/406)